

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-066770

(43)Date of publication of application : 22.03.1991

---

(51)Int.Cl. C09D201/00  
C09D133/00

---

---

(21)Application number : 01-201322 (71)Applicant : KANSAI PAINT CO LTD  
(22)Date of filing : 04.08.1989 (72)Inventor : ITO SATORU  
MATOBA TAKAO  
YAMAMOTO KENJI  
SUGIURA SHINJI

---

## (54) COATING COMPOSITION

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a coating composition having steeply improved flowing characteristics by adding and mixing specific fine particles of a gelled polymer into a solution containing coated film-forming binder resin and a volatile organic liquid diluent dissolving said resin.

CONSTITUTION: (A) A coated film-forming binder resin such as an acrylic resin or an alkyd resin is dissolved in (B) a solution containing volatile organic liquid diluent such as toluene or ethylene glycol diacetate dissolving the component A. Then, (C) fine particles of a gelled polymer obtained by emulsion polymerization of (i) a polymerizable monomer such as ethylene glycol diacrylate containing at least two radically polymerizable unsaturated groups in a molecule and (ii) a radically polymerizable unsaturated monomer other than the component (i) in the presence of a reactive emulsifier containing an allyl group in a molecule are added and mixed in the above-mentioned solution, then the component C is stably dispersed in the solution without dissolving to afford the aimed composition.

---

LEGAL STATUS

---

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-66770

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>

C 09 D 201/00  
133/00

識別記号

PDC  
PGE

庁内整理番号

7038-4 J  
6917-4 J

⑬ 公開 平成3年(1991)3月22日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全17頁)

⑭ 発明の名称 塗料組成物

⑯ 特 願 平1-201322

⑰ 出 願 平1(1989)8月4日

⑱ 発 明 者 伊 藤 悟 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内  
⑲ 発 明 者 的 場 隆 夫 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内  
⑲ 発 明 者 山 本 健 治 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内  
⑲ 発 明 者 杉 浦 新 治 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内  
⑳ 出 願 人 関西ペイント株式会社 兵庫県尼崎市神崎町33番1号  
㉑ 代 理 人 弁理士 小田島 平吉 外2名

明 細 書

1 発明の名称

塗 料 組 成 物

2 特許請求の範囲

1. (A) 被膜形成性バインダー樹脂、

(B) 被膜形成性バインダー樹脂(A)を  
溶解している揮発性有機液体希釈剤、  
および

(C) 希釈剤(B)中のバインダー樹脂(A)  
の溶液中に溶解せず安定に分散され  
ている重合体微粒子

を含有し、そして該重合体微粒子(C)が、

(a) 分子内に少なくとも2個のラジカル重合  
可能な不飽和基を含有する重合性モノ  
マー、および

(b) モノマー(a)以外のラジカル重合性  
不飽和モノマー

を分子内にアリル基を含有する反応性乳化剤の存  
在下で乳化重合せしめて得られるゲル化重合体微  
粒子であることを特徴とする塗料組成物。

2. 重合体微粒子(C)を得るための乳化重合  
に際し、重合開始剤として水溶性アゾアミド化合  
物を用いることを特徴とする請求項1記載の塗料  
組成物。

3. 被膜形成性バインダー樹脂(A)100重  
量部に対して、重合体微粒子(C)が0.1～  
30重量部配合されてなる請求項1記載の塗料組  
成物。

3 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は特定のゲル化重合体微粒子を含有する  
塗料組成物に関し、さらに詳細には、塗膜の諸性  
能に悪影響を及ぼすことなしに流動特性が改善さ  
れた塗料組成物に関する。

(従来の技術およびその課題)

塗料の流動性をコントロールし、平滑な塗面を  
実現するとともに垂直面での塗料のタレを起こし  
難くするための流動性調整剤としては、種々のも  
のが知られている。例えば、エロジル、ベント  
ンなどの無機系添加剤；ディスパロン〔橋本化成

(株)製、商品名]などのポリアミド化合物；ジイソシアネート化合物とモノ1級アミンとの反応によって得られるジウレア化合物等が挙げられる。これらの調整剤の他にゲル化重合体微粒子系の調整剤も数多く提案されている（例えば、特開昭51-126287号公報、特開昭53-133233号公報、特開昭53-133236号公報、特開昭56-76447号公報および特開昭58-129065号公報参照）。

従来のゲル化重合体微粒子は、塗料組成物に添加するとレオロジー特性や物理特性に影響を及ぼし、その結果塗料のスプレー効率、塗膜のたれ防止、金属製顔料のパターンコントロール等の改善に寄与するが、一方、ツヤなどの塗膜の仕上がり外観が低下してしまったり、塗料を塗り重ねた場合の塗膜の層間密着性を低下させたり、塗膜の耐水性を低下させたりする問題があった。

(課題を解決するための手段)

本発明者らは、上記の問題点がなく、流動特性が改良された塗料組成物を得るべく鋭意研究を重

ねた結果、界面活性能を有する基が化学結合により樹脂粒子表面に組み込まれた内部架橋ゲル化粒子重合体が前記問題点の解決に極めて有効であることを見出した。即ち、このものは良好な分散安定性を有し、塗料組成物に添加されると、塗膜の仕上がり外観、層間密着性、耐水性、耐溶剤性、耐薬品性等の諸性能に悪影響を及ぼすことなしに流動性特性や物理特性の向上に極めて有効であることを見出し、本発明を完成するに至った。

かくして、本発明に従えば、

(A) 被膜形成性バインダー樹脂、

(B) 被膜形成性バインダー樹脂(A)を溶解している揮発性有機液体希釈剤、および

(C) 希釈剤(B)中のバインダー樹脂(A)の溶液中に溶解せず安定に分散されている重合体微粒子

を含有し、そして該重合体微粒子(C)が、

(a) 分子内に少なくとも2個のラジカル重合可能な不飽和基を含有する重合性モノマー、および

(b) (a) モノマー以外のラジカル重合性不飽和モノマー

を分子内にアリル基を含有する反応性乳化剤の存在下で乳化重合せしめて得られるゲル化重合体微粒子であることを特徴とする塗料組成物が提供される。

以下、本発明により提供される塗料組成物についてさらに詳しく説明する。

本発明塗料組成物の(C)成分である重合体微粒子は、

(a) 分子内に少なくとも2個のラジカル重合可能な不飽和基を含有する重合性モノマーと、

(b) (a) モノマー以外のラジカル重合性不飽和モノマー

を分子内にアリル基を含有する反応性乳化剤の存在下で乳化重合せしめて得られるゲル化重合体微粒子である。

上記モノマー(a)には、多価アルコールの重合性不飽和モノカルボン酸エステル、多塩基酸の重合性不飽和アルコールエステル及び2個以上の

ビニル基で置換された芳香族化合物などが含まれ、それらの具体例としては、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、グリセロールジメタクリレート、グリセロールジアクリレート、グリセロールアリロキシジメタクリレート、1,1,1-トリスヒドロキシメチルエタンジアクリレート、1,1,1-トリスヒドロキシメ

チルエタントリアクリレート、1,1,1-トリス  
ヒドロキシメチルエタンジメタクリレート、1,  
1,1-トリスヒドロキシメチルエタントリメタ  
クリレート、1,1,1-トリスヒドロキシメチル  
プロパンジアクリレート、1,1,1-トリスヒド  
ロキシメチルプロパントリアクリレート、1,1,  
1-トリスヒドロキシメチルプロパンジメタクリ  
レート、1,1,1-トリスヒドロキシメチルプロ  
パントリメタクリレート、トリアリルシアヌレ  
ート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリ  
ルトリメリテート、ジアリルテレフタレート、ジ  
アリルフタレートおよびジビニルベンゼンなどが挙げ  
られる。

前記(b)のラジカル重合性不飽和モノマーは  
ゲル微粒子重合体を構成する残りの成分であり、  
それらは以下のグループに属するものを例示する  
ことができる。

I) カルボキシル基含有単量体、例えばアクリ  
ル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、  
マレイン酸、フマル酸など。

Ⅵ) 重合性芳香族化合物、例えばスチレン、  
α-メチルスチレン、ビニルトルエン、ヒープチ  
ルスチレンなど。

Ⅱ) α-オレフィン、例えばエチレン、プロピ  
レンなど。

X) ビニル化合物、例えば酢酸ビニル、プロ  
ピオン酸ビニルなど。

Ⅲ) ジエン化合物、例えばブタジエン、イソ  
プレンなど。

Ⅳ) 加水分解性アルコキシシラン基含有単量  
体、例えばビニルトリメトキシシラン、ビニルト  
リエトキシシラン、ビニルトリス(2-メトキシ  
エトキシ)シラン、γ-メタクリルオキシプロピ  
ルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトオキシ  
シランなど。

これらのモノマー(b)は、所望の特性に応じ  
て適宜選択され、それぞれ単独で用いてもよく、  
あるいは、2種またはそれ以上を組み合わせて使  
用することができる。

本発明におけるゲル化重合体微粒子を構成する

Ⅱ) ヒドロキシル基含有単量体、例えば2-  
ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロ  
キシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシ  
ブチル(メタ)アクリレート、アリルアルコール、  
メタアリルアルコールなど。

Ⅲ) 含窒素アルキル(メタ)アクリレート、  
例えばジメチルアミノエチル(メタ)アクリレ  
ートなど。

Ⅳ) 重合性アミド、例えばアクリル酸アミド、  
メタクリル酸アミド、N,N-ジメチルアクリル  
酸アミド、N,N-ジメチルアミノプロピル酸ア  
ミドなど。

V) 重合性ニトリル、例えばアクリルニトリ  
ル、メタクリルニトリルなど。

Ⅵ) アルキル(メタ)アクリレート、例えば  
メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)ア  
クリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、  
2-エチルヘキシル(メタ)アクリレートなど。

Ⅶ) 重合性グリシジル化合物、例えばグリシ  
ジル(メタ)アクリレートなど。

前記モノマー(a)および(b)の配合割合は、  
厳密に制限されない、一般には

モノマー(a): 1~99重量%、好ましく  
は3~20重量%

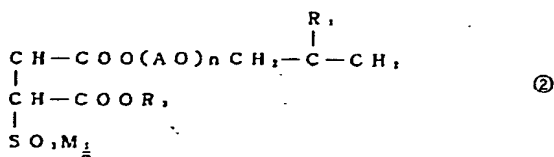
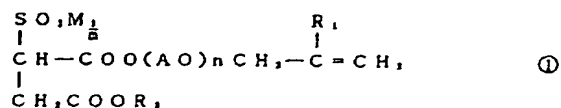
モノマー(b): 1~99重量%、好ましく  
は80~97重量%

の範囲内とすることができる。

モノマー(a)および(b)の乳化重合に用い  
る分子内にアリル基を含有する反応性乳化剤とし  
ては例えば以下のグループに属するものを挙げる  
ことができる。

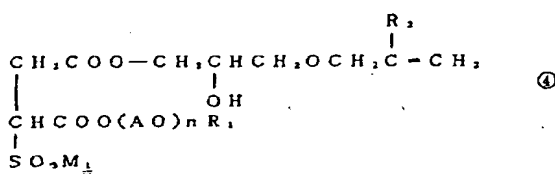
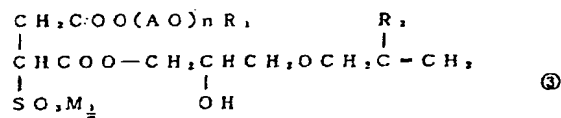
#### I) アリル基含有アニオン性反応性乳化剤

代表的なものとして下記の一般式①または②



式中、 $R_1$ は水素またはメチル基を表わし、 $R_2$ は炭化水素基または置換基を有する炭化水素またはオキシアルキレン基を含む有機基を表わし、 $A$ は炭素数2ないし4倍のアルキレン基または置換されたアルキレン基を表わし、 $n$ は0または正の数であり、 $M$ はアルカリまたはアルカリ土類金属、アンモニウム、有機アミン塩基、または有機第四級アンモニウム塩基などを意味し、 $m$ は $M$ の原子価またはイオン価である、

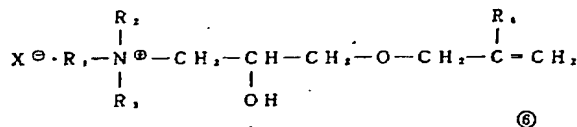
で示されるスルホン酸塩：または下記一般式③又は④



子、 $\text{NH}_2$ 、アルコールアミン残基を表わす、で示される化合物などがある。これらはそれ自体既知のものであり（例えば特公昭49-46291号公報、特開昭58-203960号公報、特開昭62-221431号公報、特開昭63-23725号公報など参照。）、エレミノールJS-2（商品名三洋化成工業株式会社製）、ラテムルSシリーズ（商品名、花王株式会社製）、アクアロンHSシリーズ（商品名、第一工業製薬株式会社製）などとして市販されている。

## Ⅱ) アリル基含有カチオン性反応性乳化剤

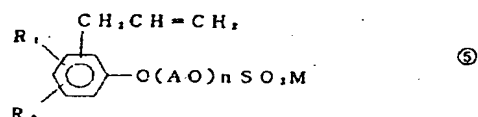
代表的なものとして下記一般式⑥



式中、 $R_1$ は置換基を有してもよい炭素数8～22の炭化水素基を表わし、 $R_2$ および $R_1$ は炭素数1～3のアルキル基を表わし、 $R_1$

式中、 $R_1$ は置換基を有してもよい炭化水素基、フェニル基、アミノ基又はカルボン酸残基を表わし、 $R_2$ は水素原子またはメチル基を表わし、 $A$ は炭素数2ないし4のアルキレン基を表わし、 $n$ は0ないし100の正の数であり、 $M$ は1価または2価の陽イオンを表わし、 $m$ は $M$ のイオン価を表わす、

で示されスルホコハク酸ジエステル塩：また下記一般式⑤



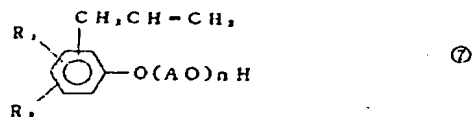
式中、 $R_1$ は炭素数4～18のアルキル基、アルケニル基、もしくはアラルキル基を表わし、 $R_2$ は水素または炭素数4～18のアルキル基、アルケニル基もしくはアラルキル基を表わし、 $A$ は炭素数2～4のアルキレン基もしくは置換アルキレン基を表わし、 $n$ は2～200の整数であり、 $M$ はアルカリ金属原

は水素原子、またはメチル基を表わし、 $X^\ominus$ は1価の陰イオンを表わす、

で示される第四級アンモニウム塩を有する反応性乳化剤が挙げられる。このものはそれ自体既知であり（特開昭60-78947号公報参照）、例えばラテムルK-180（商品名、花王株式会社製）として市販されている。

## Ⅲ) アリル基含有非イオン性反応性乳化剤

代表的なものとして下記一般式⑦



式中、 $R_1$ は炭素数4～18のアルキル基、アルケニル基もしくはアラルキル基を表わし、 $R_2$ は水素又は炭素数4～18のアラルキル基、アルケニル基もしくはアラルキル基を表わし、 $A$ は炭素数2～4のアルキレン基もしくは置換アルキレン基を表わし、 $n$ は2～200の整数である、

で示される化合物が挙げられる。このものはそれ自体既知であり（特開昭62-100502号公報参照）、例えばH-3355N（商品名、第一工業製薬製）として市販されている。

上記乳化重合においては比較的低反応性の基であるアリル基を含有する反応性乳化剤であれば、上記アニオン性、カチオン性、非イオン性のいずれの反応性乳化剤も前記代表例として例示したものに限定されることなく広く使用することができるが、重合中徐々に重合体に取り込まれていく反応性乳化剤が適している。

非イオン性反応性乳化剤アニオン性反応性乳化剤またはカチオン性反応性乳化剤と任意の割合で混合して使用でき、その混合比率は所望の特性に応じて適宜選択される。

反応性乳化剤の使用量は、単独で使用する場合も、また、アニオン性反応性乳化剤と非イオン性反応性乳化剤の混合物またはカチオン性反応性乳化剤と非イオン性反応性乳化剤の混合物として使用する場合も、全量で、通常ゲル化微粒子重合体

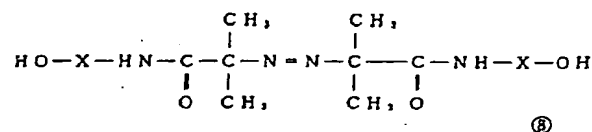
で示される水溶性アゾアミド化合物が特に適している。これらのものはそれ自体既知であり（特開昭61-218618号公報、特開昭61-63643号公報参照）、例えばVAシリーズ（商品名、和光純薬工業株式会社製）として市販されている。重合開始剤の必要使用量は、当該技術分野において明らかである。一般的に、最適必要量はゲル化微粒子重合体を形成するモノマー（a）とモノマー（b）との和100重量部に対して0.1～1.5重量部の範囲内である。

上記（a）および（b）の不飽和モノマーの共重合は、アクリル共重合体を製造するためのそれ自体既知の方法である乳化重合法によって行なうことができる。上記のモノマー混合物を水媒体中でアリル基を含有する反応性乳化剤及び水溶性アゾアミド化合物重合開始剤の存在下に通常約50～100℃、好ましくは80～95℃の反応温度において約1～約20時間反応を続けることにより行なうことができる。

乳化重合によって得られるゲル化重合体微粒子

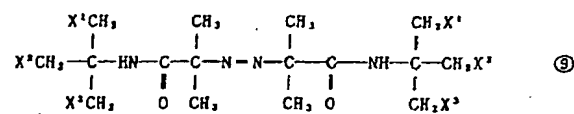
を形成するモノマー（a）とモノマー（b）との合計100重量部に対して一般に0.1～30重量部、好ましくは0.5～5重量部の範囲内とするのが適当である。

上記乳化重合に用いる重合開始剤としては、下記一般式



式中、Xは炭素原子数2～12個の直鎖または分岐鎖アルキレン基を意味す、

または



式中、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>及びX<sup>3</sup>は少くとも1個が水酸基であり、残りは水素である、

の水分散液は総重量に基づいて通常、約10～40重量%の樹脂固形分含有を有する、水分散液中のゲル化微粒子重合体の粒径は一般に500nm以下、好ましくは10～300nm、より好ましくは50～100nmの範囲内である。粒径の調整は分子内にアリル基を含有する反応性乳化剤の種類や量を調整することによって行なうことができ、容易に所望の範囲の粒径を有するゲル化微粒子重合体を得ることができる。

本発明組成物における（A）成分である被膜形成性バインダー樹脂としては、塗料に配合して被膜を形成することができ、且つ（B）成分である揮発性有機液体希釈剤に溶解しうる樹脂であれば特に制限がなく広い範囲から選ぶことができ、熱硬化性樹脂及び常温乾燥型樹脂のいずれであってもよい。

熱硬化性樹脂としては、例えば、アクリル系樹脂、アルキド樹脂、ポリエステル系樹脂、エポキシ樹脂などに架橋可能な樹脂に、アミノ樹脂、ポリイソシアネート化合物、ブロック化ポリイソシ

アネート化合物などの架橋剤を組合せた系；高価化合物とオキシラン基含有樹脂とを組合せた系；加水分解性シリル基含有樹脂などが挙げられる。

常温乾燥型樹脂としては、例えば、酸化硬化型アルキド樹脂、ラッカー硬化型アクリル樹脂などが挙げられる。

上記樹脂のうち、アクリル樹脂、アルキド樹脂又はポリエステル樹脂に架橋剤を組合せた熱硬化性樹脂が好ましく、これらについて以下さらに具体的に説明する。

アクリル樹脂としては、下記のモノマー成分1種または2種以上を溶液重合などによって重合して得られる樹脂が挙げられる。

I) アルキル(メタ)アクリレート；例えばメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、*n*-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレートなど。

II) ヒドロキシ基含有単量体、例えば2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロ

キシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、アリルアルコール、メタアリルアルコールなど。

III) 含窒素アルキル(メタ)アクリレート；例えばジメチルアミノエチル(メタ)アクリレートなど。

IV) 重合性アミド；例えばアクリル酸アミド、メタクリル酸アミド、*N,N*-ジメチルアクリル酸アミド、*N,N*-ジメチルアミノプロピル酸アミドなど。

V) 重合性ニトリル；例えばアクリロニトリル、メタクリロニトリルなど。

VI) カルボキシ基含有単量体；例えばアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸。

VII) 重合性グリシジル化合物；例えばグリシジル(メタ)アクリレートなど。

VIII) 重合性芳香族化合物；例えばスチレン、*o*-メチルスチレン、ビニルトルエン、*p*-メチルスチレンなど。

IX) その他単量体；酢酸ビニル、エチレン、プロピレン、ブタジエン、イソブレン、 $\alpha$ -メタクリルオキシプロピルトリメトキシシランなど。

アルキド樹脂及びポリエステル樹脂としては、多塩基酸、多価アルコールおよび必要に応じてモノカルボン酸を原料とし、それ自体既知の縮合方によって得られる樹脂が挙げられる。用いられる多塩基酸としては、例えば、フタル酸およびその無水物、イソフタル酸、テレフタル酸、テレフタル酸メチル、テトラヒドロフタル酸およびその無水物、ヘキサヒドロフタル酸およびその無水物、テトラクロロフタル酸およびその無水物、3・6-エンドメチレン- $\Delta^4$ -テトラヒドロフタル酸およびその無水物、コハク酸およびその無水物、無水マレイン酸、フマル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、トリメリット酸およびその無水物、ピロメリット酸およびその無水物などがあり、これらのものは単独または二種以上混合して使用できる。

多価アルコールとしては、3価以上のものとし

て、たとえば、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、1,2,6-ヘキサントリオール、ペンタエリスリトールなどがあり、2価アルコールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,2-ペンタンジオール、3-メチル-1,2-ブタンジオール、トリメチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、2,4-ペンタンジオール、2,3-ジメチルトリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、1,4-ペンタンジオール、3-メチル-4,3-ペンタンジオール、1,4-ヘキサジオール、2,5-ヘキサジオール、1,5-ヘキサジオール、1,6-ヘキサジオールなどがある。これらの多価アルコールは単独または2種以上混合して使用できる。またカーデュラE(シェル化学社品)などのモノエポキシ化合物も2価アルコールとして使用できる。

モノカルボン酸としては、飽和ないし不飽和の炭素数6~18の脂肪酸、またはそのグリセリド、安息香酸、メチル安息香酸、*p*-*tert*-ブチル

安息香酸、などが使用できる。また、各種の天然の油またはその脂肪酸、たとえば、ヤシ油、綿実油、米ヌカ油、魚油、トール油、大豆油、アマニ油、桐油、ナタネ油、ヒマシ油、脱水ヒマシ油、など、またはそれらの脂肪酸もモノカルボン酸として用いることができる。ポリエステル樹脂およびアルキド樹脂の二塩基酸比は0.55~0.90(モル比)範囲内であることが好ましく、また、反応温度は通常160~240℃の範囲内が好ましい。

本発明組成物における(B)成分である希釈剤は、被膜形成性バインダー樹脂(A)を溶解するが、重合体微粒子(C)を溶解せず安定に分散させる揮発性有機液体希釈剤であり、塗料組成物中で溶剤として慣用的に使用されている任意の液体の混合物が包含される。具体的にはたとえば、トルエンおよびキシレンのごとき芳香族炭化水素；実質的割合の芳香族分を含む種々の沸点範囲の石油留分；酢酸ブチル、エチレングリコールジアセテートおよび2-エトキシエチルアセテートのよ

性などの点から、希釈剤(B)は通常、バインダー樹脂(A)100重量部に対して20~300重量部の範囲内で用いるのが好ましい。

本発明において重合体微粒子(C)は通常、バインダー樹脂(A)と希釈剤(B)とを含有する均一な液中に添加、配合される。その際、重合体微粒子(C)は水分散液のまま配合することもできるが、有機溶剤中に分散した形に変換してから配合することが好ましい。重合体微粒子(C)の水分散液から有機溶剤分散液への転換は、例えば、ゲル化重合体微粒子(C)の水分散液中に、キシレン、ブチルアルコール、酢酸ブチル、メチルエチルケトン、トルエン等の溶剤を加えて、水とそれらの溶剤との共沸により水を系外に取り出し、重合体微粒子(C)を有機溶剤中に分散するかまたは重合体微粒子(C)の水分散液をスプレードライ方式や単純な乾燥等によって水を蒸発させた後、樹脂固形分を取出し、次いでそれを有機溶剤中に再分散することによって行なうことができる。

うなエステル；アセトンおよびノチルイソブチルケトンのようなケトン；ブチルアルコールのようなアルコールを挙げることができる。

本発明の組成物において、バインダー樹脂(A)に対する重合体微粒子(C)との配合割合は臨界的ではないが、一般には、バインダー樹脂(A)100重量部当り重合体微粒子(C)0.1~30重量部、好ましくは0.2~20重量分さらに好ましくは0.5~15重量部の範囲内で用いることが望ましい。重合体微粒子(C)の配合量が0.1重量部未満では被膜厚の向上が不十分となりやすく、一方、30重量部を超えると塗面の平滑性を損ない仕上がり外観を低下させる傾向がみられる。

また、バインダー樹脂(A)に対する希釈剤(B)の配合割合は、バインダー樹脂(A)を均一に溶解することができ、且つ重合体微粒子(C)がバインダー樹脂(A)の希釈剤(B)溶液中に安定に分散できるような量的割合であれば特に限定されるものではないが、取扱易さ、貯蔵安定

本発明の組成物は、(A)、(B)及び(C)の3成分を必須成分として含有するものであるが、これら必須成分以外にさらに必要に応じて、(C)成分以外の有機重合体微粒子〔非水分散液(一般にNADと呼ばれる)中のゲル化した又はゲル化していない微粒子など〕、顔料、表面調整剤、硬化促進用触媒、ハジキ防止剤、消泡剤、光安定剤、紫外線吸収剤、流動性調整剤、融点防止剤などから選ばれる少くとも1種を含有していてもよい。

#### [作用および発明の効果]

本発明組成物には特定の重合体微粒子が添加されており、これによって、種々の塗膜性能がなんら損なわれずに塗料の流動特性が大幅に改良される理由は詳細には明らかでないが、次のように推定している。

すなわち、乳化剤がアリル基を有しており、この基によってゲル化重合体微粒子表面に均一且つ化学的に結合されるため、重合体微粒子が有機溶剤中において安定に分散でき、また、乳化剤の遊離による悪影響がないこと、重合体微粒子の重合



時において、乳化剤中のアリル基の反応が急激でなく、反応系中における乳化剤の重合による消費が大きくないため、乳化剤の使用量が少量でよいことなどの理由によって、塗膜性能への悪影響がないものと考えられる。また、塗料が塗装され、被塗物表面上で溶剤が蒸発し、固形分濃度が高くなったとき、重合体微粒子間の相互作用によって過度な構造粘性が発現するため、塗膜の仕上がりが外観を損なうことなく、塗料とくに塗着塗料の流動特性の改良が可能になっているものと思われる。

重合体微粒子製造のための乳化重合の際、重合開始剤として水溶性アゾアミド系開始剤を用いると重合反応中の粒子の安定性がよく、より少量の乳化剤で安定な重合体微粒子を合成できる。

以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明する。実施例中、部及び％はそれぞれ重量部及び重量％を示す。

#### ゲル化微粒子重合体分散液G1～G10の製造 (実施例用)

##### 製造例 1～10

ルコール＝50/50（重量比）の混合溶剤中に分散させて固形分濃度20％のゲル化微粒子重合体分散液G1～G10をそれぞれ調製した。

水分散液A1～A10、分散液G1～G10の性質を表-2に示す。

攪拌装置、温度計、冷却管及び加熱マントルを備えた1ℓフラスコに、表-1に示す量の脱イオン水及び表-1に示す種類の乳化剤を表-1に示す量だけ加え、攪拌しながら90℃まで昇温した。これに表-1に示す重合開始剤12.5部を脱イオン水500部に溶解した水溶液の20％を加えた。15分後に表-1に示すモノマー混合物の5％を加えた。ついで、さらに30分間攪拌した後、残りのモノマー混合物及び重合開始剤の滴下を開始した。モノマー混合物の滴下は3時間で、重合開始剤の滴下は3.5時間かけてそれぞれ行ない、その間重合温度は90℃に保った。重合開始剤水溶液の滴下終了後も30分間加熱して90℃に保った後室温に冷却し、濾布を用いて取り出し、固形分20％の水溶性ゲル化微粒子重合体水分散液A1～A10を得た。

これらの水分散液A1～A10をそれぞれステンレスバット上で60℃の電気熱風式乾燥機中で乾燥させ、固形樹脂として取り出した。しかるのち、60℃に加熱したキシレン100-ブチルア

表 - 1

製造例 NO.	初期 重合体 水分散 液種	仕込み 脱イオ ン水量 (部)	乳 化 剤		モ ノ マ ー		重 合 開始剤 種 類 ( * 4 )
			種 類 ( * 1 )	使用量 (部) ( * 2 )	組 成 ( * 3 )	使用量 (部)	
1	G 1	3536.5	JS-2	51(20)	St/nBA/1.6-HDDA	470/470/60	VA-086
2	G 2	3547.5	S-120A	40(20)	St/nBA/1.6-HDDA	470/470/60	VA-086
3	G 3	3547.5	S-120A	40(20)	St/nBA/1.6-HDDA/HEA/MAAC	450/450/60/20/20	VA-086
4	G 4	3567.5	HS-10	20(20)	St/nBA/1.6-HDDA	470/470/60	VA-086
5	G 5	3557.5	S-120A/H-3355N	20/10(10/10)	St/nBA/1.6-HDDA	470/470/60	VA-086
6	G 6	3507.5	K-180	80(20)	St/nBA/1.6-HDDA	470/470/60	VA-086
7	G 7	3507.5	K-180	80(20)	St/nBA/1.6-HDDA/HEA/KBM-503	430/440/40/40/50	VA-086
8	G 8	3507.5	K-180	80(20)	St/nBA/1.6-HDDA/HEA/KBM-530	430/440/40/40/50	VA-080
9	G 9	3517.5	K-180	120(30)	MMA/nBA/1.6-HDDA	470/470/60	VA-086
10	G 10	3562.5	K-180/H-3355N	60/15(15/15)	MMA/nBA/1.6-HDDA	470/470/60	VA-086

(注) 表-1において、

( \* 1 ) JS-2 : スルホコハク酸系アリル基含有アニオン性反応性乳化剤、市販品、三洋化成「エレミノールJS-2」39%水溶液

S-120A : スルホコハク酸系アリル基含有アニオン性反応性乳化剤、市販品 花王「ラテムルS-120A」50%水溶液

HS-10 : スルホン酸系アリル基含有アニオン性反応性乳化剤 市販品 第一工業製薬、アクアロンHS-10 100%品

H-3355N : アリル基含有非イオン性反応性乳化剤、市販品 第一工業製薬 100%品

K-180 : 第四級アンモニウム塩系アリル基含有カチオン性反応性乳化剤、市販品 花王「ラテムルK-180」25%水溶液

N-271A : スルホン酸系非反応性アニオン性乳化剤、市販品、日本乳化剤

「ニューコール271A」45%水溶液  
A-229E : オリゴエステルアクリレート系アニオン性反応性乳化剤、市販品 第一工業製薬「ニューフロンティアA-229E」100%品

( \* 2 ) カッコ内は固型分換算の使用量を示す。

( \* 3 ) Dr : スチレン

n-BA : n-ブチルアクリレート

1.6-HDDA : 1,6-ヘキサジオールジアクリレート

HEA : 2-ヒドロキシエチルアクリレート

MAAC : メタクリル酸

KBM-503 : γ-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、市販品 信越化学工業

MMA : メチルメタクリレート

( \* 4 ) VA-086 : 水溶性アゾアミド重合開始剤

始剤、2,2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)-プロピオンアミド]、市販品 和光純薬工業  
 VA-080; 水溶性アゾアミド重合開始剤、2,2'-アゾビス[2-メチル-N-[1,1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル]プロピオンアミド] 市販品 和光純薬工業

表 2

NO. (A) G	A1~A10 乳化重合時の 重合安定性 (*5)	A1~A10の 粒子径 (nm)(*6)	G1~G10の 粒子径 (nm)(*7)
1	◎	69	80
2	◎	72	89
3	◎	70	88
4	◎	75	83
5	◎	90	95
6	◎	74	83
7	◎	71	85
8	◎	69	82
9	◎	80	88
10	◎	87	98

(注) 表-2において、

(\*5) 重合終了後、微粒子重合体を100メッシュステンレス網で濾過したとき、ステンレス網に残る凝塊物を充分水洗いした後、重量を測定し、この重量の仕込みモノマーとの百分率をもって評価した。

この百分比が、

0.5%以下のとき : ◎

0.5%~2%のとき : ○

2%~5.6%のとき : △

5%以上のとき : ×

として評価した。

(\*6) コールター社ナノサイザーN-4で測定した(水で希釈して測定)。

(\*7) コールター社ナノサイザーN-4で測定した(キシレン/n-ブタノール=50/50で希釈して測定)。

#### ゲル化微粒子重合体分散液の製造(比較用)

##### 製造例 11

10 フラスコ中へ仕込み物を脱イオン水354

3.1部及びアニオン性反応性乳化剤であるニューコール271A(商品名、日本乳化剤株式会社製、45%水溶液)44.4部に変更した以外はA1と同様の処法により、固形分濃度20%のゲル化微粒子重合体水分散液A11を調製した。このものの粒子径は56nmであった。G1の製造の場合と同様の処法により水分散液A11を乾燥後キシレン/n-ブタノール=50/50の溶剤中に分散し、固形分濃度20%のゲル化微粒子重合体分散液を製造しようとしたが粒子が凝集沈殿し、安定な分散液を得ることができなかった。

##### 製造例 12

10 フラスコ中への仕込み物を脱イオン水355.8部及びカチオン系非反応性乳化剤であるコータミン86Pコンク(商品名、ステアリトリメチルアンモニウムクロライド、花王株式会社製、63%水溶液)に変更した以外はA7の製造の場合と同様の処法により、固形分濃度20%のゲル化微粒子重合体水分散液A12を調製した。このものの粒子径は65nmであった。G7の製

造の場合と同様の処法により、水分散液A12を乾燥後、キシレン／n-ブタノール=50/50の混合溶剤中に分散し、固形分濃度20%のゲル化微粒子重合体分散液を製造しようとしたが粒子が凝集沈殿し、安定な分散液が得られなかった。

#### 製造例 13

##### <安定剤の調製>

1個の重合性二重結合を導入するためにグリシジルメタクリレートと縮合させた分子量約1700を有する12-ヒドロキシステアリン酸自己ポリエステル（以下「単量体A」と称する）を、重量比1:2の酢酸ブチルおよび酢酸エチルの存在下に、メチルメタクリレートおよびグリシジルメタクリレートと共重合させた。この際を使用した「単量体A」：メチルメタクリレート：グリシジルメタクリレートの重量比は50:46:4であった。かくして分子量約30000の高分子量安定剤前駆体の50%溶液を得た。（この溶液を以下「安定剤前駆体溶液」と称する）。

このようにして調製した安定剤前駆体を下記の

メチルメタクリレート	32.40部
$\alpha,\alpha'$ -アゾビスイソブチロニトリル	2.30部

非常に微細な懸状の分散重合体が生成した。

次いで下記組成の混合物を、反応容器中の還流状態にある内容物に対し3時間かけて一様な速度で、供給混合物が還流液で良く希釈されるように添加した。

安定剤溶液A	138.0部
メチルメタクリレート	641.2部
グリシジルメタクリレート	34.9部
メタクリル酸	20.9部
ジメチルアミノエタノール	3.5部
アゾビスイソブチロニトリル	2.3部
第一級オクチルメルカプタン （脂肪酸炭化水素中の10% 溶液）	1.5部

還流をさらに30分間続けた。粒径280nmのゲル化微粒子の安定な分散液G-13（固形分53%）が得られた。

操作で変性し、その前駆体にメタクリル酸により複数の重合性二重結合を導入して安定剤を得た。

下記組成の混合物を、還流コンデンサーに付き反応容器中で還流温度（約110℃）加熱し、還流状態に5時間維持した。

安定剤前駆体溶液（上記）	200部
酢酸ブチル	112部
メタクリル酸	1部
ヒドロキノン	0.02部
やし油脂肪酸第三級アミン触媒	0.10部

かくして得られた安定剤の溶液を以下、「安定剤溶液A」と称する。

下記組成の混合物を、還流コンデンサー付き反応容器に装入し、還流温度に加熱し、還流状態で20分間保持した。

安定剤溶液A	7.98部
脂肪族炭化水素（沸点範囲 92~118℃、10%芳香族炭化水素含有）	306.00部
脂肪族炭化水素（沸点範囲 60~90℃、5%芳香族炭化水素含有）	306.00部

#### 製造例 A（ポリエステル樹脂溶液Aの製造）

加熱装置、攪拌機、還流装置、水分離器、精留塔、温度計等を備えた通常のポリエステル樹脂製造装置を用い反応槽にヘキサヒドロ無水フタル酸92.4部（0.6モル）、無水フタル酸34.0部（0.23モル）、アジピン酸19.0部（0.13モル）、ネオペンテルグリコール85.3部（0.82モル）、トリメチロールプロパン24.1部（0.18モル）を仕込み加熱した。原料が融解し、攪拌が可能となつてから攪拌を開始し、反応槽温度を230℃まで昇温させた。ただし160℃から230℃までは3時間かけて均一速度で昇温させた。生成した縮合水は精留塔を通じて系外へ留去する。230℃に達したらそのまま温度を一定に保ち2時間攪拌をつづけた。その後、反応槽にキシロールを添加し溶剤縮合法に切り替えて反応を続ける。酸価が7に達したら反応を終了し冷却する。冷却後キシロール145部を加えて固形分含量60%のポリエステル樹脂溶液Aを製造した。この樹脂溶液の粘度はP（ガード

ナー粘度25℃)、樹脂酸価は7.1、水酸基価は70であった。

#### 製造例 B (アルキ樹脂溶液Bの製造)

製造例Aの場合と同様にして下記の原料によりアルキド樹脂ワニスBを製造した。

無水フタル酸	148部(1.0モル)
トリメチロールプロパン	134部(1.0モル)
ヤシ油脂脂肪酸	105部(0.5モル)

得られたアルキド樹脂溶液Bの固形分は60%、粘度はWX(25℃ガードナー粘度)、樹脂酸価は7.3であった。

また、アルキド樹脂溶液Bの樹脂分の水酸基価は85、油長は31%であった。

#### 製造例 C (アクリル樹脂溶液Cの製造)

攪拌機、温度計、還流冷却機等を備えた通常のアクリル樹脂反応器にセロソルブアセテート40部を仕込み加熱攪拌し、135℃に達してから下記の単量体-重合開始剤の混合物を3時間かけて添加した。

スチレン	10部
イソブチルメタクリレート	4部
n-ブチルアクリレート	15部
2-エチルヘキシルメタクリレート	30部
2-ヒドロキシエチルアクリレート	20部
メタクリル酸	1部
ジエチルアミノエチルメタクリレート	2部
α,α'-アゾビスイソブチロニトリル	4部

得られたアクリル樹脂溶液Dの固形分濃度は65%、ガードナー粘度(25℃)はXであった。

#### 製造例 E (非水分散液Eの製造)

ブチルアルコール100部を加熱還流させ、下記の単量体及び重合開始剤の混合物を3時間で滴下し、滴下後2時間熟成を行なった。

ラウリルメタクリレート	33部
2-エチルヘキシルメタクリレート	60部
メタクリル酸	7部
α,α'-アゾビスイソブチロニトリル	2部

得られたアクリル樹脂ワニスBは固形分50%、重量平均分子量15000であった。ついで、上記ワニス20部に、

イソブチルメタクリレート	30部
n-ブチルメタクリレート	12部
2-エチルヘキシルメタクリレート	20部
2-ヒドロキシエチルメタクリレート	25部
メタクリル酸	3部
セロソルブアセテート	50部
α,α'-アゾビスイソブチロニトリル	4部

上記混合物を添加後1時間、反応を135℃のまま続け、その後セロソルブアセテート10部、α,α'-アゾビスイソブチロニトリル0.6部よりなる混合物を1時間30分かけて添加した。その後2時間反応させた後、減圧下でセロソルブアセテートを留去し樹脂分濃度65%に調整し、ガードナー粘度Z(25℃)のアクリル樹脂溶液Cを製造した。

#### 製造例 D (アクリル樹脂溶液Dの製造)

単量体-重合開始剤の混合物として下記組成のものを使用する以外は製造例Cと同様の操作を行った。

スチレン	28部
グリシジルメタクリレート	1部
4-tert-ブチルピロカテコール	0.02部
ジメチルアミノエタノール	0.01部

を加えて還流温度で5時間反応を行ない共重合性二重結合を導入した。導入二重結合の数は分子鎖1個当たり約0.8個であった。

上記の生成物50部とエチルシクロヘキサン100部をフラスコに仕込み還流温度で、下記の単量体及び重合開始剤の混合物を4時間かけて滴下し、さらに2時間熟成を行なった。

スチレン	10部
メチルメタクリレート	45部
ブチルメタクリレート	13部
アクリロニトリル	10部
2-ヒドロキシエチルアクリレート	15部
グリシジルメタクリレート	5部
メタクリル酸	2部
α,α'-アゾビスイソブチロニトリル	1部

得られた非水分散液Eは固形分濃度50%、ガードナー粘度Bのミルク状白色分散液であった。

## 製造例 F (アクリル樹脂溶液 F の製造)

スチレン 15 部、メチルメタクリレート 20 部、  
エチルアクリレート 30 部、n-ブチルメタクリ  
レート 21 部、2-ヒドロキシエチルメタクリレ  
ート 12 部、アクリル酸 2 部を重合開始剤  $\alpha$ -  
 $\alpha'$ -アゾビスイソブチロニトリルを用いてキシ  
レン中で重合させ、樹脂分 50%、ワニス粘度  
Z<sub>1</sub> のアクリル樹脂溶液 F を得た。

## 塗料組成物の調製

## 調製例 1

ポリエステル樹脂溶液 A を用いてペブルボール  
ミル分散により下記配合で塗料粘度が 70 KU/  
20℃ になるようキシロール量を配合し、塗料組  
成物 P1 を調製した。

ポリエステル樹脂溶液 A  
(固形分 60%) 117 部  
ユーバン 20SE-60 (\*8)  
(固形分 60%) 50 部  
チタン白 JR-602 (\*9) 80 部  
シリコンオイル KP-322 (\*10) 0.01 部  
キシロール X

(\*8) 三井東圧化学(株)製、ブチル化ノ  
ラミン樹脂

(\*9) 帝国化工(株)製、チタン白

(\*10) 信越化学工業(株)、消泡剤

## 調製例 2~7

表-3 に示す配合とする以外、調製例 1 と同様  
にして塗料組成物 P2~P7 を作成した。

表 - 3

調 製 例 NO.	1	2	3	4	5	6	7
塗 料 組 成 物 種	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7
基体樹脂液種 (製造例 NO.)	A	B	A	C	F	D	C E
量 (部)	117	117	133	108	160	118	62 60
ユーバン 20SE-60	50	50		50	17		50
ユーバン 28SE-60 (*11)					17		
スミデュール N (*12)			26			29	
チタン白 JR-602	80	80	80				
有機系黄色顔料 (*13)					0.01		
カーボンブラック顔料					0.005		
アルミペースト A (*14)					6		
アミルペースト B (*15)					6		
シリコンオイル KP-322	0.01	0.01	0.01	0.00004		0.00003	0.00003
キシロール	x	x	x	x	x	x	x
塗料色など	白 エナメル	白 エナメル	白 エナメル	クリヤ	メタリック エナメル	クリヤ	クリヤ

表-3における(註)は以下のとおりである。

(\*11) : 三井東圧(株)製、ブチ化メラミン樹脂、固形分濃度60%。

(\*12) : 住友バイエルクレタン(株)製、ビュレット型ポリイソシアネート、NCO含有率(溶液中)16.5%、固形分濃度75%。

(\*13) : チバガイギー(株)製、商品名「イルガジンイエロー3RLT-N」。

(\*14) : 東洋アルミニウム(株)製、商品名「アルベースト#4919」。

(\*15) : 東洋アルミニウム(株)製、商品名「アルベースト#55-519」。

#### ゲル重合体微粒子含有塗料組成物の作成

##### 実施例 1

塗料組成物P1にゲル化微粒子重合体分散液G1を樹脂固形分比で3pHR(塗料組成物中の樹脂分100部当り3部のゲル化微粒子重合体の意味)となる量、攪拌下で添加し、塗料組成物P1

-G1を作成した。

##### 実施例 2~10および比較例 5

表-4に示す組成とする以外、実施例1と同様の操作を行ないゲル化重合体微粒子含有塗料組成物を作成した。

表-4

例No.		ゲル化重合体微粒子含有塗料組成物種類	微粒子を含有しない塗料種類	ゲル化重合体微粒子分散液		塗料種など
				種類	量(固形分,PHR)	
実施例	1	P1-G1	P1	G1	3	白エナメル
	2	P2-G2	P2	G2	1	白エナメル
	3	P3-G3	P3	G3	1	白エナメル
	4	P1-G4	P1	G4	1	白エナメル
	5	P2-G5	P2	G5	1	白エナメル
	6	P4-G6	P4	G6	5	クリヤ
	7	P5-G7	P5	G7	10	メタリックベース塗料
	8	P6-G8	P6	G8	5	クリヤ
	9	P7-G9	P7	G9	2	非水分散型クリヤ
	10	P1-G10	P1	G10	3	白エナメル
比較例	5	P4-G13	P4	G13	3	クリヤ

## 比較例1～4

ゲル化重合体微粒子を含有しない、調製例1で得た塗料組成物P1を比較例1、同様にP2を比較例2、P3を比較例3、調製例5で得た塗料組成物P5を比較例4とした。

上記の実施例および比較例で得た塗料組成物について下記のとおり試験を行なった。

## 塗装用素材の準備

リン酸亜鉛処理したダル鋼板にエポキシ系カチオン電着塗料を電着塗装法にて乾燥膜厚が20 $\mu\text{m}$ となるように塗装し170℃×20分焼き付けた。

ついで#400サンドペーパーにて塗面を研磨した後石油ベンジンをしめしたガーゼで塗面を試き脱脂する。

その後アミノアルキド系自動車用中塗り塗料を乾燥膜厚が30 $\mu\text{m}$ となるように塗装し140℃×30分焼き付ける。

ついで#400サンドペーパーで塗面を水研し水切り乾燥し石油ベンジンで洗浄して塗装用素材

## 試験例7

塗装用素材上に実施例7で得た塗料組成物(メタリックベース塗料)をエアスプレーガンにて乾燥膜厚約20 $\mu\text{m}$ となるよう塗装し、室温で2分間放置した未硬化塗膜上に実施例6で得た塗料組成物(クリヤ塗料)をエアスプレーガンにて乾燥膜厚約40 $\mu\text{m}$ となるよう塗装し、室温で10分間放置し、ついで140℃で30分間焼付けた。この際、塗装用素材をほぼ垂直に立てて塗装・焼付けを行なったものと塗装用素材を水平にして塗装・焼付けを行なったものの両者を作成した。

また、クレ限界膜厚の測定は、塗装用素材をほぼ垂直に立てて、実施例7のメタリックベース塗料を乾燥膜厚約20 $\mu\text{m}$ となるよう塗装し、室温で2分間放置した未硬化塗膜上に実施例6で得たクリヤ塗料を膜厚が徐々に増加するよう傾斜塗りを行ない、10分間室温に放置後、塗板をほぼ垂直にして140℃で30分間焼付けた塗板を観察して行なった。クレ始める場所の膜厚をクレ限界膜厚とした。

とした。

## 試験例1

塗装用素材にエアスプレーガン[ワイダーW71(岩田塗装機工業社製)]を用いて実施例1で作成した塗料組成物を乾燥膜厚約40 $\mu\text{m}$ となるよう塗装し、10分間室温に放置後、電気式熱風乾燥器にて140℃で30分間焼付けた。この際、塗装用素材をほぼ垂直に立てて塗装・焼付けを行なったものと塗装素材を水平にして塗装・焼付けを行なったものの両者を作成した。

また、クレ限界膜厚の測定は、塗装用素材をほぼ垂直に立てて、膜厚が徐々に増加するよう傾斜塗りを行ない、10分間室温に放置後、塗板をほぼ垂直にして140℃で30分間焼付けた塗板を観察して行なった。クレ始める場所の膜厚をクレ限界膜厚とした。

## 試験例2～6および比較試験例1～3

試験例1において、使用する塗料組成物を表-5に示すとおりとする以外、試験例1と同様の操作を行なった。

## 試験例8、9および比較試験例4～7

試験例7において、使用するメタリックベース塗料種およびクリヤ塗料種を表-6に示すとおりとする以外、試験例7と同様の操作を行なった。

試験例1～9および比較試験例1～7の試験結果を表-5および表-6にまとめて示す。



表-5

例No.	試 験 例						比 較 試 験 例		
	1	2	3	4	5	6	1	2	3
使用塗料 例No.	実 施 例						比 較 例		
	1	2	3	4	5	10	1	2	3
水平塗装面 光沢(60°グロス)	97	96	98	97	96	97	98	99	87
PGd値	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
垂直塗装面 光沢(60°グロス)	94	93	95	96	95	97	89	85	88
PGd値	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.3	0.2	0.4
クレ限界膜厚	50	55	50	60	65	50	30	25	30
リコート付着性	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐水性	○	○	○	○	○	○	○	○	○

表-6

	試 験 例			比 較 試 験 例			
	7	8	9	4	5	6	7
ベース塗料 例No.	実 施 例			比 較 例			
	6	8	9	4	6	7	8
使用塗料 クリヤ塗料 例No.	実 施 例			比 較 例			
	7	7	7	5	5	5	5
水平塗装面 光沢(60°グロス)	98	98	98	98	96	97	92
PGd値	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.6
垂直塗装面 光沢(60°グロス)	97	96	96	89	86	82	75
PGd値	0.8	0.8	0.8	0.3	0.5	0.4	0.2
クレ限界膜厚	55	55	55	25	25	25	50
リコート付着性	○	○	○	○	○	○	×
耐水性	○	○	○	○	○	○	○

表-5および表-6における試験方法は次のとおりである。

PGd値：鮮映性測定器JCR1-GGD-166

型Gd計（発光元 日本色彩研究所）

を用いて測定した。角度を55°に固

定して測定した。値が大きいほど鮮映

性が良好であることを意味する。

リコート付着性：上塗塗装し焼付けした試験板を

160℃×30分の条件でオーバーペ

イクし、室温で放冷し2時間後に同種

の調整された塗料を塗装し140℃×

30分間焼付けた後放冷し、クロスカ

ット〜セロテープハクリテストを行な

い、ハクリなきものを○、大きな面積

ではがれたものを×とした。

耐水性：40℃の恒温水槽に試験片を240時

間浸漬する。取り出した後塗膜のツヤ

ビケ、フクレ等異常のないものを○と

した。

表-6

	試 験 例			比 較 試 験 例			
	7	8	9	4	5	6	7
使用塗料	実 施 例			調 製 例			比較例
	6	8	9	4	6	7	5
ベース塗料 例No.	実 施 例			比 較 例			
	7	7	7	4	4	4	4
水平塗装面 光沢(60°グロス)	98	98	98	98	96	97	92
PGd値	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.6
垂直塗装面 光沢(60°グロス)	97	96	96	89	86	82	75
PGd値	0.8	0.8	0.8	0.3	0.5	0.4	0.2
タレ限界膜厚	55	55	55	25	25	25	50
リコート付着性	○	○	○	○	○	○	×
耐 水 性	○	○	○	○	○	○	○

以上

特開平3-66770

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
【部門区分】第3部門第3区分  
【発行日】平成9年(1997)4月28日

【公開番号】特開平3-66770  
【公開日】平成3年(1991)3月22日  
【年通号数】公開特許公報3-668  
【出願番号】特願平1-201322  
【国際特許分類第6版】

C09D 201/00 PDC  
133/00 PGE

【F1】

C09D 201/00 PDC 9167-4J  
133/00 PGE 8619-4J

手続補正書 (自発)

平成8年6月18日

特許庁長官 清 川 佑 二 殿

1. 事件の表示

平成1年特許願第201322号

2. 発明の名称

塗料組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 関西ペイント株式会社

4. 代理人

〒107

住所 東京都港区赤坂1丁目9番15号

日本自転車会館

氏名(6078)弁護士 小田島 平 吉

(ほか2名)

電話 3585-2256

5. 補正命令の日付 なし

6. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

7. 補正の内容

(1) 明細書第56頁の表-6を以下のとおり訂正する。

